

非晶合金的晶化动力学与初生相的内在联系

党淑娥, 郑晓华, 闫志杰, 胡 勇, 郝维新

(太原科技大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 通过差示扫描量热法(DSC)研究了 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的晶化动力学。X 射线衍射(XRD)和能谱(EDS)分析结果表明: $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金晶化过程中的初生相为复杂三元化合物 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$ 。非晶合金的有效晶化激活能反映了晶化初生相与非晶相间的结构差异, 二者结构差异越大, 有效晶化激活能就越高, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的有效晶化激活能高达 345 kJ/mol; 当合金高温熔体快冷过程中的初生相与非晶合金的晶化初生相一致时, 晶化动力学参数能够实际反映合金的玻璃形成能力, 相反则不能。

关键词: 非晶合金; 晶化动力学; 初生相; 玻璃形成能力

中图分类号: TG139.8

文献标识码: A

Correlation between crystallization kinetics of amorphous alloys and primary phases during crystallization

DANG Shu-e, ZHANG Xiao-hua, YAN Zhi-jie, HU Yong, HAO Wei-xin

(School of Materials Science and Engineering,

Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The crystallization kinetics of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The results of X-ray diffraction (XRD) and energy dispersion spectrum (EDS) indicate that the primary phases are complicated Al_2NiZr_6 and $AlNi_4Zr_5$ during the crystallization of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy. The results suggest that the essence of effective activation energy of an amorphous alloy reflects the structure difference between the primary phases and the amorphous phase. The more the structure difference is, the more the value of effective activation energy for crystallization is. The effective activation energy for $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ alloy is as high as 345 kJ/mol. Only as the primary phases are the same during the quenching of a high-temperature melt and the crystallization of corresponding amorphous alloy, can the kinetics parameters actually reflect the glass forming ability of the alloy. while it does not work conversely.

Key words: amorphous alloys; crystallization kinetics; primary phase; glass forming ability

1960 年, Klement 等^[1]采用熔体快淬法偶然地制备出 Au-Si 非晶合金, 随后发现非晶合金具有许多优异的性能, 因此受到人们的极度关注。从 20 世纪 80 年代末开始, 研究者发现了能够通过传统的缓冷凝固技术(冷却速度不大于 10^3 K/s)由液态金属直接制备出的块体非晶合金^[2-9]。其中, 最低的临界冷却速度 v_c (即能够获得非晶态的最小冷却速度)达到了 0.1 K/s^[10],

非晶棒的最大直径达到了 70 mm 以上^[11]。块体非晶合金的出现极大地拓宽了非晶合金的应用领域, 在航空、航天、汽车、精密制造、电子通讯与计算机与生物医学等领域具有广泛的应用前景。

而非晶合金在热力学上处于亚稳态, 在一定的条件下将发生晶化而趋于稳定态。由此可见, 非晶合金的结构稳定性对于其工程应用至关重要。因此, 非晶

合金的晶化动力学研究一直是非晶合金领域内的研究热点之一, 尤其是人们发现非晶合金基体上均匀弥散分布一定比例的晶化相(即非晶基体的复合材料)时, 非晶合金的性能(如软磁性能和力学性能)都大幅度地提高^[12-16]。人们在非晶合金的晶化动力学(包括在等温和非等温条件下)方面做了大量的工作, 主要侧重于非晶合金晶化过程中的形核与长大规律^[17-18], 对于动力学与晶化初生相的内在联系很少涉及。而这方面的研究对于正确评价动力学参数所反映的本质以及在此基础上指导开发新型非晶合金具有重要的意义。

由于 Zr-Al-Ni 非晶合金不含贵金属而且玻璃形成能力较高, 具有作为工程应用材料的潜力, 因此受到世人的青睐。本文作者曾对 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ (文中除特殊说明外, 均指摩尔分数)非晶合金的等温晶化过程中的形核与长大规律进行了一些探讨^[17], 本文作者进一步通过对 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 与其他非晶合金的晶化动力学进行比较研究, 以使澄清非晶合金晶化过程中的有效晶化激活能反映的本质, 揭示非晶合金的动力学与晶化初生相的内在联系。

1 实验

名义成分为 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 的合金铸锭是在真空电弧熔炼炉内将 Zr(99.9%, 质量分数)、Al(99.99%, 质量分数)和 Ni(99.9%, 质量分数)纯金属按一定配比置于水冷铜坩埚内熔炼而成。为了防止成分偏析, 合金铸锭反复重熔 4 次。截面为 $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 长度为 50 mm 的薄片试样在电弧炉内通过铜模吸铸法制得。试样的非晶态和晶化过程中的析出相由 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和能谱分析(EDS)来进行鉴定与分析。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的晶化动力学利用差示扫描量热法(DSC)进行研究。连续加热的 DSC 分析的扫描速度为 10、20、30 和 40 K/min, 使用 Al 坩埚。

2 结果与分析

X 射线衍射谱和 TEM 像均表明, 通过铜模吸铸法制备的薄片试样为单一的非晶合金。图 1 所示为 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在 10、20、30 和 40 K/min 扫描速度下的 DSC 曲线, 所有的曲线都有一个表征玻璃化转变的吸热峰和单一的晶化放热峰。 T_g 、 T_x 和 T_p 分别为玻璃化转变、晶化开始和晶化放热峰温度。随着扫描速度的增加, 晶化放热峰温度 T_p 提高, 具体的 DSC

分析数据如表 1 所列。由表 1 中的数据可以看出, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的过冷液相区为 77 K 左右, 与文献[4]中报道的相符。

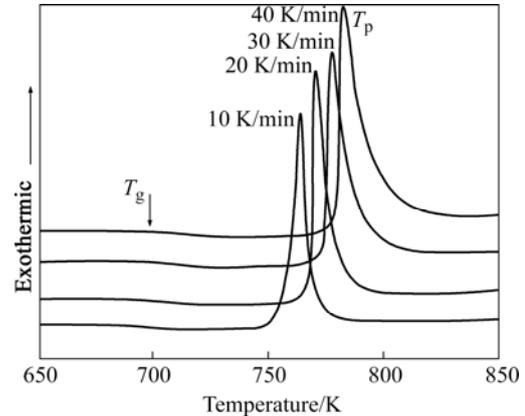


图 1 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在 10、20、30 和 40 K/min 扫描速度下的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy recorded at scanning rates of 10, 20, 30 and 40 K/min

表 1 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在不同扫描速度下的 DSC 数据

Table 1 DSC data of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy recorded at different linear scanning rates

$\beta/(\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	T_g/K	T_x/K	T_p/K
10	686.4	758.6	763.0
20	690.5	767.8	770.2
30	694.7	773.5	777.2
40	698.6	777.7	781.9

由表 1 的数据可以看出, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在 40 K/min 扫描速度下的晶化开始温度约为 777 K。以 40 K/min 的扫描速度把 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金加热至 760 K 保温 30 和 60 min 以及加热至 1 000 K 保温 30 min 后的 X 射线衍射谱如图 2 所示。由图 2 可看出, 在 760 K 保温不同时间和在 1000 K 保温 30 min 后, 晶化析出相不发生变化。图 3 所示为 760 K 保温 30 min 后的 TEM 像。通过能谱分析进一步表明, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金发生晶化时的初生相为复杂的三元化合物 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$ 。

非晶合金发生晶化的有效激活能是反映热稳定性的关键参数, 有效激活能越大, 说明非晶合金在热条件下的晶化趋势就越小。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金发生晶化的有效激活能 E_c 可以通过 Kissinger 公式求得^[18]:

$$\ln \frac{T_p^2}{\beta} = \frac{E_c}{RT_p} + C \quad (1)$$

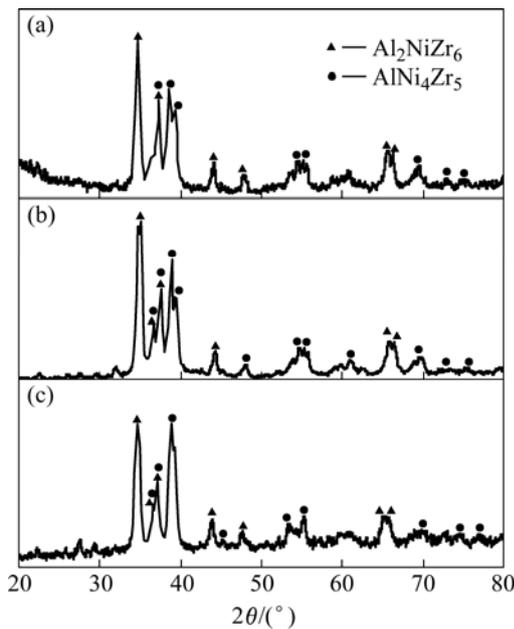


图2 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在扫描速度为 40 K/min 加热至 760 K 保温 30 (a) 和 60 min (b) 和加热至 1 000 K 保温 30 min (c) 后的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy isothermally annealed at 760 K for 30 (a) and 60 min (b) and at 1 000 K for 30 min (c) under scanning rate of 40 K/min

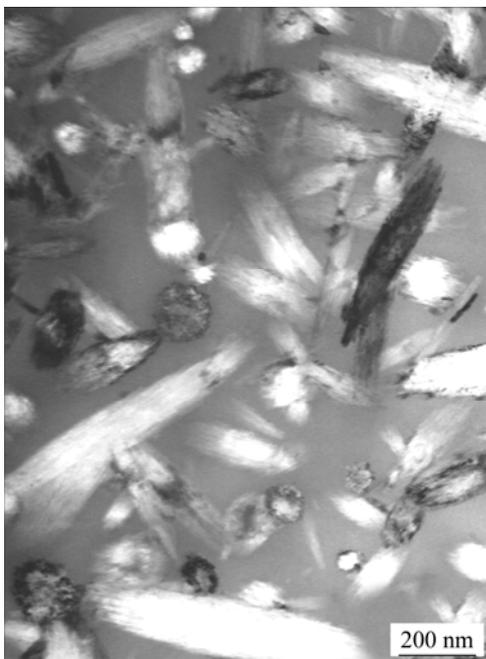


图3 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金在 40 K/min 的扫描速度下加热至 760 K 保温 30 min 后的 TEM 像

Fig.3 TEM image of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy linearly heated to 760 K at scanning rate of 40 K/min and isothermally annealed for 30 min

式中 T_p 为晶化放热峰温度; β 为扫描速度; R 为摩尔气体常数; C 为常数。根据表 1 的数据, $\ln(T_p^2/\beta)$ 对 $1/T_p$ 可以得到 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金发生晶化的 Kissinger 曲线如图 4 所示, 且该曲线基本为直线, 由其斜率 E_g/R 得到 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金发生晶化的有效激活能 $E_c=345$ kJ/mol。

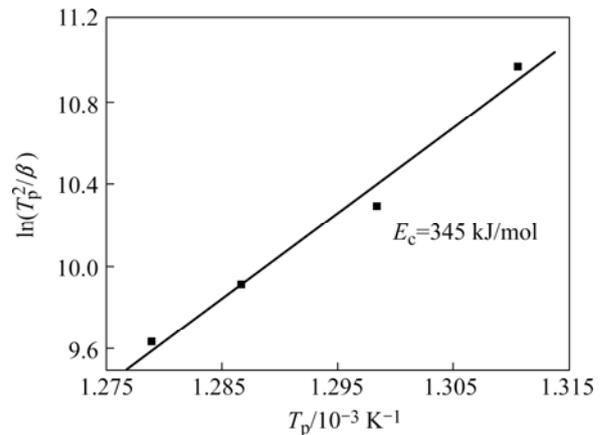


图4 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的 Kissinger 曲线

Fig.4 Kissinger plot of $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ amorphous alloy

$Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的有效晶化激活能比 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (230 kJ/mol)^[19] 和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (193 kJ/mol)^[20] 的要大得多, 说明 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金具有更好的热稳定性。而 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$, $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的临界冷却速度 v_c 约分别为 100 K/s^[4], 50 K/s^[21] 和 1 K/s^[22], 表明三者的玻璃形成能力依次增强, 这与有效激活能的相对大小好像是相互矛盾的。实际上, 这就说明非晶合金的热稳定性与合金的玻璃形成能力反映的本质不同。

3 讨论

非晶合金发生晶化的有效激活能是合金原子在重组过程中要想占据初生相晶格点阵中相应的位置而必须克服的能垒, 为形核和长大有效激活能之和^[23]:

$$E_c = \frac{dE_G/m + (n-d/m)E_N}{n} \quad (2)$$

式中 E_N 和 E_G 分别为形核和长大有效激活能; d 为晶核长大维数; m 为晶核长大机制常数(扩散控制的长大 $m=2$, 界面控制的长大 $m=1$); n 为 Avrami 指数。晶核长大有效激活能 E_G 由合金原子的扩散能力所决定, 与温度有关。而形核有效激活能 E_N 除了与原子的扩散能力有关外, 还与初生相与基体相间的界面能密切相关。

非晶合金的晶化过程实际上是深过冷熔体形核与长大的过程, 由经典的形核理论可知过冷熔体的形核激活能 E_N 为^[24]:

$$E_N = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \quad (3)$$

式中 ΔG_v 为固液体积自由能差; 固液界面能 γ 是决定 E_N 的主要因素。 γ 的确定比较困难, 在所有确定 γ 的理论模型中, 考虑到结构因子并且其参数能够通过实验得到的模型是 Spaepen 和 Thompson 建立的负熵模型^[25-27]。该模型可用来估算 fcc/hcp^[26]和 bcc 结构^[27]的固相与液相的界面能 γ 。假设界面能 γ 主要受熵的影响, 而焓的影响可以忽略, 那么 γ 可由下式表示^[24]:

$$\gamma = E \frac{\Delta S_f T}{N_1^{1/3} V_m^{2/3}} \quad (4)$$

式中 T 为固液界面处的绝对温度; ΔS_f 为摩尔熔化熵; N_1 为 Avogadro 常数; V_m 为摩尔体积, 归一化的固-液界面能 E 取决于固相的结构。式(4)适用于温度液相线温度 T_l 的情形。为了估计过冷液体中的固液界面能 γ , 晶核的曲率和界面的厚度必须加以考虑。作为比较简单的模型, 归一化的界面能 E 由下式给出^[25-27]:

$$E = \frac{N_i}{N_s} \left[\frac{\Delta S_{cf}(\text{bulk}) - S_{cf}(i)}{\Delta S_f} \right] \quad (5)$$

式中 N_i 表示界面上的原子数; N_s 为固相的第一层面上的原子数; $S_{cf}(i)$ 为界面上每一个原子的组态熵; $\Delta S_{cf}(\text{bulk})$ 为每个原子的液固相组态熵之差; ΔS_f 为每个原子的熔化熵。 $S_{cf}(i)$ 由下式表示:

$$S_{cf}(i) = \frac{N_1}{N_i} S_{cf}(1) \quad (6)$$

式中 N_1 为界面第一层上的原子数; $S_{cf}(1)$ 为该层每个原子的组态熵。

ΔS_f 和 $\Delta S_{cf}(\text{bulk})$ 的值近似为典型金属的值^[25]:

$\Delta S_f = 1.2 K_B$, $\Delta S_{cf}(\text{bulk}) = 1 K_B$ (K_B 为 Boltzmann 常数), 为了确定 $S_{cf}(1)$ 和系数 N_i/N_s 和 N_i/N_1 的值, Spaepen 和 Thompson 提出通过硬球的无规密排堆垛来组建固液界面, 即满足以下 3 个条件: 1) 优先为四面体对称结构; 2) 不允许出现八面体结构; 3) 密度最大。第一个和第二个条件是基于 Frank 所预言的熔体中存在的二十面体短程有序结构, 第三个条件是为了最小化界面能。 N_i/N_s 和 N_i/N_1 可以直接从符合上述条件的固-液界面推得, $S_{cf}(1)$ 由下式得到:

$$S_{cf}(1) = (K_B / N_1) \ln Z \quad (7)$$

式中 Z 为满足以上 3 个条件最多能够组建的界面数。对于 fcc, hcp 和 bcc 结构的固相, 分析其界面层的结构后, 得到近似结果 $S_{cf}(1) \approx 0.096$ ^[25-27]。根据 N_i/N_s 和 N_i/N_1 以及 $S_{cf}(1)$ 的近似值, 最后得到 $\alpha^{\text{bcc}} \approx 0.70$ 、 $\alpha^{\text{fcc/hcp}} \approx 0.85$ 。

以上对固液相的界面能 γ 的理论估算方法仅仅对于 fcc/hcp 和 bcc 简单结构的固相而言是可行的, 而对于复杂晶相或准晶相就无能为力了。然而可以用数值计算的方法计算出多面体固-液相界面的组态熵, 文献[28-29]对 Al-Pd-Mn 中的 I 相, 两种多面体晶相 $\lambda\text{-Al}_{13}\text{Fe}_4$ 和 $\mu\text{-Al}_5\text{Fe}_2$ 以及 Ni-V 中的四方晶系的 σ -相进行了计算分析。所有这些固相与液相归一化的界面能 E 的理论计算和实验过程可参考文献[24], 具体结果如表 2 所列^[24]。

由表 2 中的数据可以看出, 实验得到的 E_{exp} 值与理论估算的 E_{cal} 值符合较好, 且对于不同固相的 E 值, 不管是理论估算值还是实验值, 其相对大小顺序都一

表 2 不同相的 E 理论值(E_{calc})和实验值(E_{exp})以及从界面模型推得的数据

Table 2 Numerically estimated (E_{calc}) and experimentally determined (E_{exp}) E -factors as well as data inferred from modeling of interface for different phases

Phase	System size	N_i/N_1	N_i/N_s	$S_{cf}(1)$	$S_{cf}(i)$	E_{cal}	E_{exp}
I	$83 \leq N_s \leq 167$	1	0.50	$0.19 K_B$	$0.19 K_B$	0.34	0.30
σ	$60 \leq N_s \leq 135$	1	0.59	$0.27 K_B$	$0.27 K_B$	0.36	—
$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$	$104 \leq N_s \leq 234$	1	0.55	$0.15 K_B$	$0.15 K_B$	0.39	0.33
Al_5Fe_2	$72 \leq N_s \leq 128$	1	0.67	$0.23 K_B$	$0.23 K_B$	0.43	0.37
bcc	Analyt. Est.* ^[29]	$1.23^{[29]}$	$0.923^{[29]}$	$0.113 K_B$	$0.092 K_B$	0.70	0.63
fcc/hcp	Analyt. Est.* ^[25, 28]	$1.46^{[25]}$	$1.10^{[25]}$	$0.113 K_B$	$0.077 K_B$	0.85	—

*: Analyt estimated.

致。因此,可以说固液界面能 γ 是过冷液体中析出的固相结构的函数,固相的二十面体结构程度(与二十面体结构原子组态的相似程度)越高,其界面能 γ 就越低,结果形核阻力也就越小。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金晶化时的初生相为复杂三元化合物的 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$ (图2),而Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Ti-Cu-Ni-Be非晶合金晶化时析出的初生相为二十面体准晶相^[30-32]。这样,就非晶合金晶化过程中析出的固相与非晶基体(液相)的界面能而言,固相 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$ 与非晶相的界面能明显要比二十面体准晶相大得多,由式(3)可知,非晶合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 晶化析出 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$ 的形核有效激活能 E_N 比非晶合金Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Ti-Cu-Ni-Be晶化时析出二十面体准晶相要大得多。

合金原子Zr、Al和Ni的半径分别为0.160 0、0.143 1和0.124 6 nm, Zr-Al和Zr-Ni原子对的半径之比分别为1.12和1.28。这样,在Zr-Al-Ni合金系统中,半径相差较大的原子就形成了密度较大的原子组态^[33]。Zr-Al、Zr-Ni、Al-Ni、Zr-Ti、Zr-Cu、Zr-Be、Ti-Cu、Ti-Be、Ni-Be、Al-Cu和Cu-Ni等原子对的混合热分别为-44、-49、-22、0、-23、-43、-9、30、-4、-0.8和4 kJ/mol^[34],由此可以看出,Zr-Al-Ni合金系中的原子间的相互作用力要比Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Ti-Cu-Ni-Be合金系大得多。因此,合金原子在Zr-Al-Ni系统中的扩散时要克服周围原子的束缚力要比Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Ti-Cu-Ni-Be合金系大,即原子重组时迁移的阻力大,决定了Zr-Al-Ni非晶合金晶化时的晶核长大有效激活能 E_G 也比Zr-Cu-Al-Ni和Zr-Ti-Cu-Ni-Be非晶合金大。当然,Zr-Al-Ni系统的这种原子组态也有利于其晶化形核功的提高。

综合以上分析可知,与非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 相比,非晶合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 晶化时析出初生相的形核有效激活能 E_N 和长大有效激活能 E_G 都大。由式(2)可知,非晶合金 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 的晶化有效激活能 E_c 比非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的大得多。

有效晶化激活能越高,非晶合金晶化时的阻力越大,表现为非晶合金具有更好的热稳定性。有效晶化激活能反映了非晶合金晶化过程中初生相与非晶相的结构差异,初生相与非晶相的结构差异越大,界面能就越大,晶化过程中的形核与长大就越困难。从这个

意义上讲,有效晶化激活能只反映了过冷熔体在远低于曲线C鼻温以下, T_g 温度以上的低温区内抵抗结晶的能力。而玻璃形成能力是反映曲线C鼻温以上高温熔体在快冷过程中抵抗结晶的能力。对于某一个合金而言,如果曲线C鼻温以上的高温熔体结晶时的初生相与曲线C鼻温以下非晶合金晶化时的初生相是同一种相,有效激活能就能够实际反映该合金的玻璃形成能力,相反则不能。 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{41}Ti_{14}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 合金高温熔体快速冷却过程中的初生相不是二十面体准晶相,因此,二者的有效激活能并不能实际反映合金的玻璃形成能力。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 合金高温熔体快速冷却过程中初生相是复杂三元化合物^[35],与非晶合金晶化初生相一致。因此, $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金高的激活能反映了该合金具有较好的玻璃形成能力。由以上分析可知,用非晶合金的晶化动力学参数来表征合金玻璃形成能力有一定的局限性。比如,过冷液相区 $\Delta T_x(=T_x-T_g, T_g$ 和 T_x 分别为玻璃化转变温度和晶化开始温度)是常用来表征合金玻璃形成能力一个经验判据。一般情况下, ΔT_x 越大,相应合金的玻璃形成能力就越高。但某些非晶合金的 ΔT_x 与其GFA之间并不符合单调增加的关系,如众所周知的Inoue合金($Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$)和Johnson合金($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$)相比较,前者的 $\Delta T_x=127$ K^[36],后者的 $\Delta T_x=80$ K^[37],而后者的临界冷却速度却远远小于前者的。其原因可能是由于高温熔体快冷过程中的初生相与非晶合金晶化过程中的初生相不同所致。

4 结论

1) $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金的晶化是一个单阶段反应,有效晶化激活能为345 kJ/mol,比文献上报道的非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ (230 kJ/mol)和 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ (193 kJ/mol)要大得多。

2) 有效晶化激活能反映了晶化初生相与非晶相之间的结构差异,二者结构差异越大,有效晶化激活能就越高。 $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$ 非晶合金晶化过程中的初生相为复杂三元化合物 Al_2NiZr_6 和 $AlNi_4Zr_5$,而非晶合金 $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ 和 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ 的晶化初生相均为二十面体准晶相。因此前者的有效晶化激活能要比后二者的大得多。

3) 采用非晶合金的晶化动力学参数来表征合金

玻璃形成能力具有一定的局限性。当合金高温熔体快冷过程中的初生相与非晶合金的晶化初生相一致时, 晶化动力学参数能够实际反映合金的玻璃形成能力, 相反则不能。

REFERENCES

- [1] Klement W, Willens R, Duwez P. Non-crystalline structure in solidified gold-Silicon alloys [J]. *Nature*, 1960, 187: 869–890.
- [2] Inoue A, Ohtera K, Kita K, Masumoto T. New amorphous Mg-Ce-Ni alloys with high strength and good ductility [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: 2248–2251.
- [3] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Al-La-Ni amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. *Mater Trans, JIM*, 1989, 30: 965–972.
- [4] Inoue A, Zhang T, Masumoto T. Zr-Al-Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region [J]. *Mater Trans, JIM*, 1990, 31: 177–183.
- [5] Inoue A, Nishiyama N, Amiya K, Zhang T, Masumoto T. Ti-based amorphous alloys with a wide supercooled liquid region [J]. *Mater Lett*, 1994, 19: 131–135.
- [6] Inoue A, Shinohara Y, Gook G S. Effect of additional elements on glass transition behavior and glass formation tendency of Zr-Al-Cu-Ni alloys [J]. *Mater Trans, JIM* 1995, 36: 1420–1426.
- [7] Inoue A, Nishiyama N, Matsuda T. Preparation of bulk glassy Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀ alloy of 40 mm in diameter by water quenching [J]. *Mater Trans, JIM*, 1996, 37: 181–184.
- [8] Inoue A, Katsuya A. Multicomponent Co-based amorphous alloys with wide supercooled liquid region [J]. *Mater Trans, JIM*, 1996, 37: 1332–1336.
- [9] Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K. High-strength Cu-based bulk glassy alloys in Cu-Zr-Ti and Cu-Hf-Ti ternary system [J]. *Acta Mater*, 2001, 49: 2645–2652.
- [10] Inoue A, Nishiyama N. Extremely low critical cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys [J]. *Mater Sci Eng A*, 1997, A226/228: 401–405.
- [11] Inoue A, Nishiyama N, Kimura H M. Preparation and thermal stability of bulk amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ alloy cylinder of 72 mm in diameter [J]. *Mater Trans, JIM*, 1997, 38: 179–183.
- [12] Yoshizawa Y, Oguma S, Yamaguchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure [J]. *J Appl Phys*, 1988, 64: 6044–6046.
- [13] Suzuki K, Kataoka N, Inoue A, Makino A, Masumoto T. High saturation magnetization and soft magnetic properties of bcc Fe-Zr-B alloys with ultrafine grain structure [J]. *Mater Trans, JIM*, 1990, 31: 743–746.
- [14] Kim S G, Inoue A, Masumoto T. Increase of mechanical strength of a Mg₈₅Zn₁₂Ce₃ amorphous alloy by dispersion of ultrafine hcp-Mg particles [J]. *Mater Trans, JIM*, 1991, 32: 875–878.
- [15] Busch R, Schneider S, Peker A, Johnson W L. Decomposition and primary crystallization in undercooled Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}-Ni_{10.0}Be_{22.5} melts [J]. *Appl Phys Lett*, 1995, 67: 1544–1546.
- [16] Fan C, Louzguine D V, Li C, Inoue A. Nanocrystalline composites with high strength obtained in Zr-Ti-Ni-Cu-Al bulk amorphous alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 340–342.
- [17] 闫志杰, 李金富, 王鸿华, 周尧和. Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ 大块非晶合金动力学研究[J]. *物理学报*, 2003, 52: 1867–1870.
YAN Zhi-jie, LI Jin-fu, WANG Hong-hua, ZHOU Yao-he. Study of the crystallization kinetics of Zr₆₀Al₁₅Ni₂₅ bulk glassy alloy [J]. *Acta Phys Sin*, 2003, 52: 1867–1870.
- [18] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702–1706.
- [19] Liu L, Wu Z F, Zhang J. Crystallization kinetics of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk amorphous alloy [J]. *J Alloys Compd*, 2002, 339: 90–95.
- [20] Zhuang Y X, Wang W H, Zhang Y, Pan M X, Zhao D Q. Crystallization kinetics and glass transition of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}-Ni₁₀₋₃Fe_xBe_{22.5} bulk metallic glasses [J]. *Appl Phys Lett*, 1999, 75: 2392–2394.
- [21] Inoue A, Zhang T. Impact fracture energy of bulk amorphous Zr₅₅Al₁₀Cu₃₀Ni₅ alloy [J]. *Mater Trans, JIM*, 1996: 37: 1726–1729.
- [22] Kim Y J, Busch R, Johnson W L, Bulison A J, Rhim W K. Metallic glass formation in highly undercooled Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}-Ni_{10.0}Be_{22.5} during containerless electrostatic levitation processing [J]. *Appl Phys Lett*, 1994, 65: 2136–2138.
- [23] Kempen A T W, Sommer F, Mittemeijer E J. Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; The effective activation energies in terms of nucleation and growth [J]. *J Mater Sci*, 2002, 37: 1321–1332.
- [24] Holland-Moritz D. Short-range order and solid-liquid interfaces in undercooled metallic melts [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A304/306: 108–113.
- [25] Spaepen F. Structural model for the solid-liquid interface in monatomic systems [J]. *Acta Metall*, 1975, 23: 729–743.
- [26] Spaepen F, Meyer R B. Surface tension in a structural model for the liquid-liquid interface [J]. *Scripta Metall*, 1976, 10: 37–43.
- [27] Thompson C V. *Crystal Nucleation in Easy Glass-forming Metallic Alloys* [D]. Boston: Harvard University, 1982.
- [28] Holland-Moritz D. Melting entropy of Al-based quasicrystals [J]. *J Non-Cryst Solids*, 1999, 250/252: 829–832.
- [29] Holland-Moritz D. Short-range order and solid-liquid interfaces in undercooled melts [J]. *Int J Non-Equilib Process*, 1998, 11:

- 169-199.
- [30] Yavari A R, Moulec A L, Inoue A, Vaughan G, Kvik A. Metastable phases in Zr-based bulk glass-forming alloys detected using a synchrotron beam in transmission [J]. *Mater Sci Eng A*, 2001, A304/306: 34-38.
- [31] Köster U, Meinhardt J, Roos S, Liebertz H. Formation of quasicrystals in bulk glass forming Zr-Cu-Ni-Al alloys [J]. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 179-181.
- [32] Wanderka N, Macht M P, Seidel M, Mechler S, Ståhl K, Jiang J Z. Formation of quasicrystals in $Zr_{46.8}Ti_{8.2}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$ bulk glass [J]. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 3935-3937.
- [33] Zhang T, Inoue A, Masumoto T. Amorphous Zr-Al-TM(TM=Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K [J]. *Mater Trans, JIM*, 1991, 32: 1005-1010.
- [34] De Boer F R, Boom R, Matterns W C M, Miedena A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals* [M]. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- [35] Yan Z J, Li J F, He S R, Zhou Y H. The relation between formation of compounds and glass forming ability for Zr-Al-Ni alloys [J]. *Mater Lett*, 2003, 57: 1840-1843.
- [36] Inoue A, Zhang T, Nishiyama N, Ohba K, Masumoto T. Preparation of 16 mm diameter rod of amorphous $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$ alloy [J]. *Mater Trans, JIM*, 1993, 34: 1234-1237.
- [37] Peker A, Johnson W L. A highly processable metallic glass: $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ [J]. *Appl Phys Lett*, 1993, 63: 2342-2344.

(编辑 李艳红)